

**Partial Translation of JP63-251409 (Ref. 6) (June 9, 2010)**

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

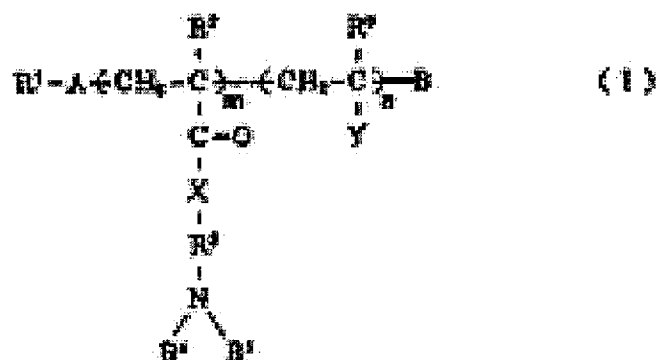
Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):



[wherein  $\text{R}^1$  is a  $\text{C}_{6-18}$  alkyl group;  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^6$  are independently H or  $\text{CH}_3$  group;  $\text{R}^3$  is  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  or  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ;  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  are independently H or a  $\text{C}_{1-3}$  alkyl group; A is a divalent organic group; B is H or a monovalent organic group; X is  $-\text{O}-$  or  $-\text{NH}-$ ; Y is  $-\text{COOR}^7$  (wherein  $\text{R}^7$  is a  $\text{C}_{1-18}$  alkyl or  $\text{C}_{2-3}$  hydroxyalkyl group),  $-\text{CONR}^8\text{R}^9$  (wherein  $\text{R}^8$  and  $\text{R}^9$  are independently H or a  $\text{C}_{1-3}$  alkyl group),  $-\text{C}\equiv\text{N}$  or  $-\text{Ar}$ ; m is an integer of 2-100; and n is an integer of 0.1-100], an organic or inorganic acid salt of the low molecular weight polymer, or a quaternized polymer

of the low molecular weight polymer.

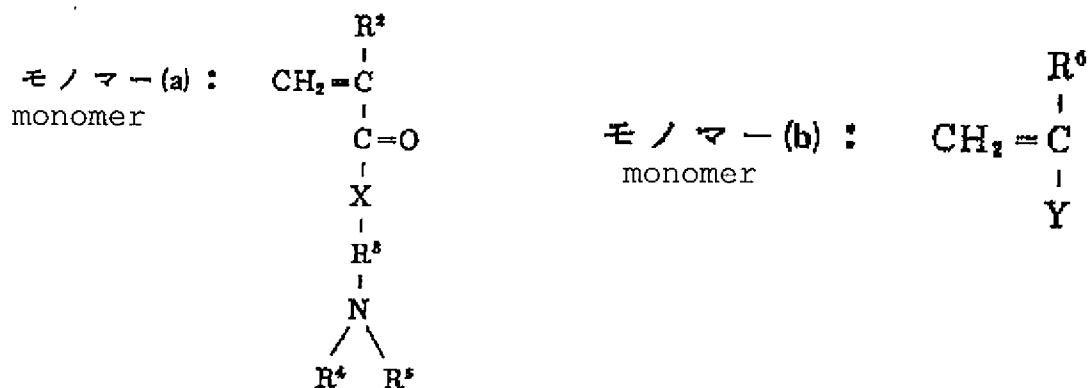
#### Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic oligomer which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, which is excellent in surface activity, in penetrating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for these materials or as an emulsifier.

#### **Partial translation of detailed description (August 11, 2010)**

The cationic oligomer of the present invention has a structure that an alkyl group is connected to a terminal of an oligomer, which is obtained by radically polymerizing at least one polymerizable monomer as an essential component selected from monomer (a) represented by the following formula, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, and optionally, monomer (b) as a copolymerizable component represented by the following formula:



wherein  $\text{R}^2$  to  $\text{R}^6$ , X and Y are as defined in general formula (1).

Monomer (a) to be used in the present invention is a (meth)acrylic acid ester having a basic nitrogen atom therein or (meth)acrylamide derivative, and specifically includes: a basic (meth)acrylic acid ester compound, such as aminoethyl (meth)acrylate, aminopropyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminoethyl (meth)acrylate, dipropylaminoethyl (meth)acrylate, or dimethylaminopropyl (meth)acrylate; and a basic (meth)acrylamide compound, such as aminoethyl (meth)acrylamide, aminopropyl (meth)acrylamide, dimethylaminoethyl (meth)acrylamide, dimethylaminopropyl (meth)acrylamide, or diethylaminoethyl (meth)acrylamide, and they may be used alone or in combination thereof.

Monomer (b) to be optionally used in the present invention is a monomer which is preferably copolymerizable with monomer (a), and specifically includes: an ester compound of (meth)acrylic acid and  $\text{C}_{1-18}$  alkyl alcohol, such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl

(meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate, or stearyl (meth)acrylate; a hydroxyalkyl (meth)acrylate, such as hydroxyethyl (meth)acrylate or hydroxypropyl (meth)acrylate; a (meth)acrylamide-type compound, such as (meth)acrylamide or N,N-dimethyl (meth)acrylamide; (meth)acrylonitrile; and styrene, and they may be used alone or in combination thereof.

An average molecular weight of the cationic oligomer according to the present invention is within the range between 500 and 10,000 (**translator's note:** In particular, about 900, 1500, 7100, 1000, 1400, 5000 and 1200 were measured in the working example). If the average molecular weight is out of the range, the oligomer will be disadvantageous in that its interfacial activity or water-proofness degrades.

Partial Translation of JP63-251409 (Ref. 6)

Title of the invention: CATIONIC OLIGOMER

Publication No.: JP63-251409

Publication Date: October 18, 1988

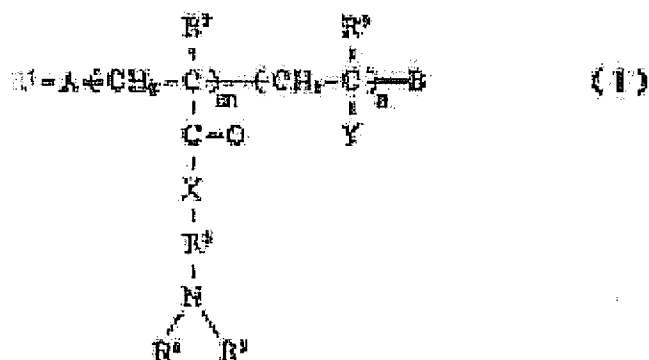
Filing No.: JP62-85814

Filing Date: April 9, 1987

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.

Claim 1

A cationic oligomer comprising a low molecular weight polymer having 500-10,000 of an average molecular weight and being represented by general formula (I):



[wherein  $R^1$  is a  $C_{6-18}$  alkyl group;  $R^2$  and  $R^6$  are independently H or  $CH_3$  group;  $R^3$  is  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  or  $-CH_2-CH(CH_3)-$ ;  $R^4$  and  $R^5$  are independently H or a  $C_{1-3}$  alkyl group; A is a divalent organic group; B is H or a monovalent organic group; X is  $-O-$  or  $-NH-$ ; Y is  $-COOR^7$  (wherein  $R^7$  is a  $C_{1-18}$  alkyl or  $C_{2-5}$  hydroxyalkyl group),  $-CONR^8R^9$  (wherein  $R^8$  and  $R^9$  are independently H or a  $C_{1-3}$  alkyl group),  $-C\equiv N$  or  $-Ar$ ; m is an integer of 2-100; and n is an integer of 0.1-100], an organic or inorganic acid salt of the low molecular weight polymer, or a quaternized polymer of the low molecular weight polymer.

Technical Field

The present invention relates to a hydrophilic, cationic oligomer which is useful as an emulsifier or treating agent for fiber and paper and the surface thereof.

Problems to be Solved by the Invention: To obtain a hydrophilic, cationic oligomer comprising a low-MW polymer of a specific structure, an organic or inorganic acid salt thereof or a quaternized product thereof, which is excellent in surface activity, in penetrating into textile and paper and in water resistance and is useful as a treating agent for these materials or as an emulsifier.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-251409

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月18日

C 08 F 20/34  
C 07 C 93/18  
103/44  
103/64  
121/407  
121/417

101

7457-4H  
A-8519-4H  
A-7419-4H  
Z-7327-4H  
Z-7327-4H

※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 カチオン性オリゴマー

⑮ 特 願 昭62-85814

⑯ 出 願 昭62(1987)4月9日

⑰ 発 明 者 吉 田 雅 年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 松 永 俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

最終訂正なく

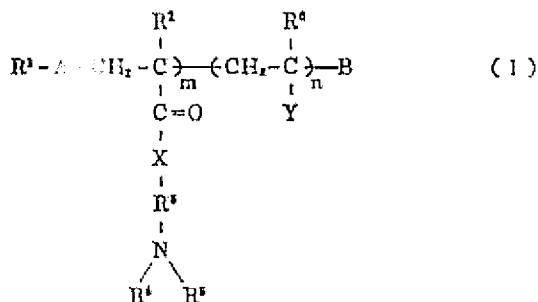
明 細 書

# 1. 発明の名称

カチオン性オリゴマー

# 2. 特許請求の範囲

## 1. 一断片(1)



(但し、R<sup>1</sup>は炭素数6～18のアルキル基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素又はメチル基であり、R<sup>4</sup>は-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-


CH<sub>3</sub>

又は-CH<sub>2</sub>-CH-であり、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、

Aは2価の有機基であり、Bは水素又は1価の有機基であり、Xは-O-又は-NH-であり、Yは

-COOR<sup>7</sup> (R<sup>7</sup>は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～3のヒドロキシアルキル基を示す。)、

-CON $\begin{smallmatrix} \text{R}^8 \\ \text{R}^9 \end{smallmatrix}$  (R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ独立に水素又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)、-C≡N

又はであり、mは2～100の整数であり、

nは0又は1～100の整数である。)

で表わされる平均分子量500～10000の低分子重合体又は該低分子量重合体の有機酸もしくは無機酸の塩又は該低分子量重合体の四級化物であるカチオン性オリゴマー。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は乳化剤、繊維処理剤、紙処理剤、表面処理剤として有用な新水性カチオン性オリゴマーに関するものである。

(従来の技術)

従来から分子内に塩基性窒素原子を有するビニル基モノマー、例えば、ビニルピリジンやアリル

アミン化合物を重合して得られるカチオン性ポリマー又はオリゴマーは公知であり、繊維や紙の処理剤等、カチオン性ポリマーとしての応用が試みられているが、界面活性能が無いか或いは有つても小さいものであるため繊維や紙への浸透力が弱く、よつて処理結果としては不充分であり、又耐水性に劣るため、耐久性も満足できるものではなかつた。更に乳化剤として満足に使用できるものでもなかつた。一例、例えばステアリルトリメチルアンモニウム塩の如き、低分子量のカチオン性界面活性剤は公知であるが、繊維や紙の処理剤として使用するには耐水性が不充分であつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、優れた界面活性能を有し、繊維や紙への浸透性及び耐水性が優れることによつて、これらの処理剤として好適に用いることができ、更に乳化剤としても優れた性能を発揮する親水性カチオン性ポリマーを提供することにある。

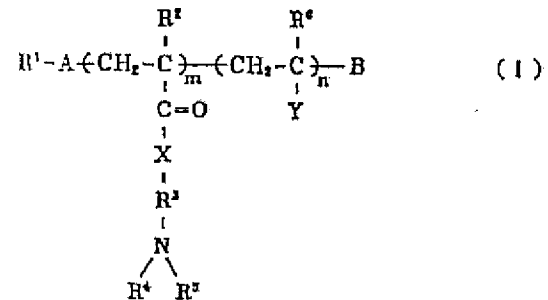
(問題点の解決するための手段及び作用)

本発明のものは、特定構造で特定分子量の低分子

量重合体、その塩又はその四級化物が前記目的を充分に満足するものであることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、

一般式(1)



(但し、式中、 $R^1$ は炭素数6～18のアルキル基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立に水系又はメチル基であり、 $R^4$ は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ であり、 $R^4$ 及び $R^5$ はそれぞれ独立に水系又は炭素数1～3のアルキル基であり、Aは2価の有機基であり、Bは水系又は1価の有機基であり、Xは $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、Yは

- 3 -

$-\text{COOH}$  ( $R^1$ は炭素数1～18のアルキル基又は炭素数2～3のヒドロキシアルキル基を示す。)、

$-\text{CONH}_2$  ( $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水系又は炭素数1～3のアルキル基を示す。)、

$-\text{C}\equiv\text{N}$

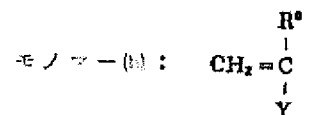
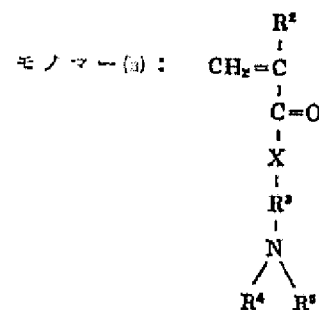
又は $-\left(\text{CH}_2\right)_m-$ であり、mは2～100の整数である、

nは1～100の整数である。)で表わされる分子量500～10000の低分子量

重合体又は低分子量重合体の有機酸もしくは有機酸の塩又は該低分子量重合体の四級化物であるカチオン性ポリマーに関する。

本発明のカチオン性オリゴマーは、下記一般式で表わされるモノマー(a)、該モノマー(a)の有機酸もしくは有機酸の塩及び該モノマー(a)の四級化物から選ばれる少なくとも1種の重合性単量体を必須成分とし必要により下記一般式で表わされるモノマー(b)を共重合成分に用いてラジカル重合して得られる重合体の末端にアルキル基が導入した構造のものである。

- 4 -



(但し、式中の $R^2 \sim R^5$ 、X及びYは一般式(1)において定義したものと同一である。)

本発明における低分子量重合体は分子末端に長鎖アルキル基を有することが特徴であり、分子末端に長鎖アルキル基を導入するには種々の方法によることができるが、以下の①および②の方法によるのが有利である。

① 長鎖(炭素数6～18)のアルキルメルカプタンの塩が下式的小分子の重合体と反応する。



モノマー(a)を必要によりモノマー(b)を共重合成分に併用して重合する方法。

- ③ 塩基性塩基、カルボキシル基、アミノ基、ハロゲン原子などの如き反応性基を有する(存在する)モノマー(a)を含むモノマー(a)を必要によりモノマー(b)を共重合成分に併用して重合して分子末端に反応性基を有するオリゴマーを合成し、次いでこの分子末端に前記のモノマー(a)と反応しうる基(例えば、水素基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基等)と反応して6～18のアルキル基を有する化合物(以下、長鎖アルキル化剤と記す。)を反応させる方法。

これらの中で、①の方法は、重合と同時に直接長鎖アルキル基の導入された低分子重合体が得られるので反応工程が簡略化でき、特に有利である。

本発明において使用するモノマー(a)は分子中に

— 7 —

2個の官能基では親水性が不足し、100個より多い官能基が大きいとなりすぎていず界面活性が低下する。

本発明において必要により使用するモノマー(a)はモノマー(b)と共重合性の良好なモノマーであり、具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の如き(メタ)アクリル酸と長鎖脂肪族アルキルアルコールとのエステル化合物類、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの如き(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル類、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの如き(メタ)アクリルアミド類、(メタ)アクリロニトリル；スチレンなどの如き(メタ)アクリル系モノマーを挙げることができ、これらの内の1種又は2種以上を併用して使用することができる。モノマー(b)の例として、低分子量重合体1分子中モノマー(b)単位が100個以下となる量で使用する。使用量が前記の量より多いと界面活性が低下する。又モノマー(a)の中で特に親水性の低いモノマーを使用するときは、カチオン性オリゴマーの水溶性又は水分散液の製用上支障ない範囲に維持できるようにモノマー(a)と使用量を選択して使用すべきである。

塩基性塩基原子を有する(メタ)アクリル酸エステル又は(メタ)アクリルアミド誘導体であり、具体例としては、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどの如き塩基性(メタ)アクリル酸エステル化合物類；アミノエチル(メタ)アクリルアミド、アミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドなどの如き塩基性(メタ)アクリルアミド化合物類等を挙げることができ、これらの内の1種又は2種以上の混合物を使用することができる。モノマー(a)は低分子量重合体1分子中モノマー(a)単位が2～100個含有する量で使用する。モノマー(a)の使用量が低分子量重合体1分子中モノマー(a)単位が100個以下となる量で使用する。使用量が前記の量より多いと界面活性が低下する。又モノマー(a)の中で特に親水性の低いモノマーを使用するときは、カチオン性オリゴマーの水溶性又は水分散液の製用上支障ない範囲に維持できるようにモノマー(a)と使用量を選択して使用すべきである。

— 8 —

本発明における低分子量重合体を合成する前記①の方法において使用する長鎖のアルキルメルカプタンは、直鎖状又は分枝状の脂肪族アルキルメルカプタン等であり、その具体例としては、例えばn-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等を挙げることができる。

本発明における低分子量重合体を合成する前記②の方法において使用する反応性基含有開始剤は、前記の開始剤切片によつて開始され生長したオリゴマーの末端に反応性基(カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基等)を有する化合物であり、その具体例としては、例えばn-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等を挙げることができる。

本発明における低分子量重合体を合成する前記③の方法において使用する反応性基含有開始剤は、前記の開始剤切片によつて開始され生長したオリゴマーの末端に反応性基(カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基等)を有する化合物であり、その具体例としては、例えばn-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ラウリルメルカプタン、1-ドデシルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等を挙げることができる。

ミノ化合物の反応性基を付与することによって、アゾ化、ニトロ化、スルホン化、ホウ素化、フッ素化、シラン化、ヒドロキシル化、カルボキシ化、アミノ化、メチル化、エーテル化、縮合などの反応を行うことができる。又、③の方法において使用する含有連鎖移動剤は連鎖移動能力によつて、末端分子末端に水酸基、カルボキシ基、アミノ基、メルカプト基、ハロゲン原子などを付与できる。又、その具体例としては、例えばモノアルコール、チオグリコール酸、ジメタミン、四塩化炭素、四臭化炭素、ヘキサブロモタンなどを挙げることができる。更に、④の方法において使用するアルキル化剤はオリゴマーの末端の反応性基と、付加反応、置換反応などの反応によつて結合し、重合体を形成させる。好ましいアルキル化剤は炭数6~18の脂肪族炭化水素であり、例えば、ヘキシルアルコール、ドデシル

アルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の如き脂肪族アルコール類；ラウリン酸、パルミチン酸、オレイン酸などの如き脂肪酸類；トリエタールアミン、ステアリルアミンなどの如き脂肪族アミン類；ステアリルイソシアネートなどの如き脂肪族イソシアネート類；炭素数12と14の混合ローオレフィンのエポキシ化物、ドデシルグリセリンジエーテルの如きエポキシ化合物類；N-ステアリルアジリジンの如きN-アルキルアジリジン類；2-オクチルオキサゾリン、2-ステアリルオキサゾリンなどの如きオキサゾリン化合物類を挙げることができる。

本発明は、かかる低分子量重合体を前記①の方法によつて合成する場合に前記の長鎖アルキルメルカプタン及びラジカル重合開始剤の少量のラジカル重合開始剤を用いて、公知の溶液法又は塊状重合法の手法で重合を導くことを特徴とする。この際、オリゴマー分子末端に長鎖アルキル基を導入するためには、ラジカル重合開始剤／長鎖アルキルメルカプタンのモル比が0.1以下とするのが好ましい。

③ 重合開始剤は、必ず、反応性基を有する。又は反応性基移動剤を用いて、重合開始剤又は塊状重合法の手法でモノマーに導入する。この際オリゴマー分子末端に反応性基を導入するためには、反応性基を有する連鎖移動剤を用用するのが好ましい。重合開始剤のみによつて反応性基を導入することは、連鎖移動の起りやすい系添加剤、溶媒、は使用しないのが好ましく、又は、反応剤のみによつて反応性基を導入する。④ 重合開始剤／反応性連鎖移動剤のモル比は、1以下とするのが好ましい。⑤ 水性オリゴマーは平均分子量が5000以下とする。⑥ 平均分子量が5000以下の範囲である。平均分子量が5000以下であると界面活性能が劣つたり、耐水性が劣る欠点が生ずる。

とされる低分子量重合体は、その性質から、陽イオン性オリゴマーとして各用途に使用され、該低分子量重合体の有機溶媒に溶解した溶液が、電解質として用いられる。

化剤も、本発明のカチオン性オリゴマーとして使用される。該低分子量重合体の塩や四級化物を、例えば、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、有機酸等にては、該低分子量重合体を蟻酸、クエン酸等に代換される有機酸、塩酸、硫酸等に代表される無機酸や炭素数1～10のハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル等の四級化剤で処理しても良く、又、重合体(a)の代わりに該モノマー(a)の有機酸の塩や該モノマー(a)の四級化剤を用いても良い。又、必要であれば溶媒の一部を留去或いは他の溶媒に置換し、例えば、乳化剤、繊維処理剤、紙処理剤として用いても當つては水を主体とする溶媒系である。

チオン性オリゴマーは分子末端に長  
 全有し特定構造のカチオン性モノマ  
 のオリゴマーであるために界面活性  
 油性物質の乳化剤、乳化重合用乳

固定剤、  
つぎ（第  
（第1場  
するもの  
の部は  
実効  
ス  
3  
流し  
した  
ロニ  
ら  
モ  
レ  
て  
間

製品の耐水化剤、均染剤、帯電防止剤の処理剤として、効果が大きく耐久性に優れているものである。

明を実施例によつて更に詳しく説明  
明はこれらの例によつて限定される。  
尚、例中特にことわりのない限り、  
、等は重量部を表わす。

解智、滴下ロート、温度計、撹拌ガ  
 置えたフラスコにイソプロパノール  
 20g、撹拌下、無酸素ガスをゆるい割合に  
 イソプロパノールの逆流温度まで、温  
 度計開始剤としてアゾビスイソブチ  
 ライトを加し、つづいて滴下ロートよりあ  
 られたイソプロパノール700部、  
 してジメチルアミノエチルメタクリ  
 レート、長鎖アルキルメルカプタンとし  
 るカプタン150部の混合物を、時  
 下した。滴下終了後も逆流温度を保

ち、攪拌機を停止し、攪拌器としてアゾビスイソプロピロニトリルを添加し、更に3時間撹拌をつづけた。その後、100 mm Hg 圧力下でイソプロパノール相当量を留去し、水を加えて不揮発成分を濃縮して、カチオン性オリゴマー溶液を得られたカチオン性オリゴマーの平均分子量は900であつた。

哭 泣 哀 痛

として第1表に示したものを用いる。同様の操作をくり返して、カチオン(4)~(6)を得た。

(H)	イタクリロイ ロキシエチル トリメチルア ミン	600	—	—	ステアリル メルカプタ ン	25	7100
(F)	ジメチルア ミプロピル クリンミド	600	—	—	ドデシル メルカプタ ン	150	1900
(V)	ジメチルア ミプロピル クリンミド	400	ヒドロキシ エチルエー テル	200	ステアリル メルカプタ ン	100	2400
(H)	ジメチルア ミプロピル クリンミド	300	リネール	300	メルカプタ ン	25	5000

520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

この溶液に得たカチオン性オリゴマー溶液(I)に、  
 希硫酸を加えて紙の pH を 5.0 に調整した。これを  
 カチオン性オリゴマー溶液(II)とする。

900 000 000

1. 4部、同様のフラスコに酢酸エチル6.60部を投入し、攪拌下酸素ガスをゆるやかに流しながら酢酸エチルの還流温度まで昇温した。そこへ更に重合剤としてアゾビスイソブチロニトリル2部を投入し、つづいて滴下ロートよりあらかじめ測定した粘性連鎖移動剤としてメルカプトエタノール及びジメチルアミノエチルメタクリレートとD<sub>2</sub>O部の混合物を3時間に亘つて滴下した。滴下終了後も還流温度に保ち、滴下終了後1時間加熱した時点でアゾビスイソブチロニトリルを投入し、更に3時間攪拌をつづけた。次に冷却し、つづいてステアリルイソシアネート230部を投入し、更に攪拌を亘つて滴下した。更に4時間還流温

で、 $0.95$  重量部を留去し、水を加えて  $0.1$  重量部とし、調整を加えて  $\text{pH} = 10$  のカチオン性オリゴマー溶液 (Ⅳ) を得た。カチオン性オリゴマーの平均分子量は約  $1000$  であつた。

ジメチルアミノエチルメタクリルカプタンの使用量を  $5$  部とするとき、実施例 1 と同様の操作をくり返して平均分子量が  $3000$  である比較用カチオン性オリゴマー (Ⅱ) を得た。

ジメチルアミノエチルメタクリルカプタンの代わりにオクチルジメチルアミノエチルメタクリルカプタンの量を  $240$  部とする他は実施例 1 と同様の操作をくり返して、平均分子量が  $3000$  のカチオン性オリゴマー水溶液 (Ⅲ) を得た。

実施例 1 と同様の操作で、ジメチルアミノエチルメタクリルカプタンを使用せず、重合剤としてメソイソブチロニトリルを  $30$  部使用

すること以外は実施例 1 と同様の操作をくり返して分子重量に長鎖アルキル基を有しない比較用カチオン性オリゴマー水溶液 (Ⅵ) を得た。

#### 実施例 4

ジメチルアミノエチルメタクリレート<sup>7</sup>の代わりにヒドロキシエチルアクリレートを用いること以外は実施例 1 と同様の操作をくり返してカチオン性でない比較用オリゴマー水溶液 (Ⅶ) を得た。平均分子量は約  $1000$  であつた。

#### 実施例 5

実施例 1、8 及び比較例 1～4 で得られた各々のオリゴマーを水で希釈して濃度  $0.1$  重量部の水溶液を調製した。これらの表面張力をデューヌーイの表面張力計を用い  $25^{\circ}\text{C}$  で測定した結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試液 (濃度)	表面張力 (dyne/cm)
(Ⅰ)	39.7
(Ⅱ)	40.9
(Ⅲ)	42.1
(Ⅳ)	38.8
(Ⅴ)	43.2
(Ⅵ)	41.5
(Ⅶ)	38.5
(Ⅷ)	40.6
(Ⅰ)	62.3
(Ⅱ)	48.9
(Ⅲ)	65.7
(Ⅳ)	55.3

#### 実施例 10

実施例 1、8 及び比較例 1～4 で得られた各々のオリゴマーをステキヒトサイズ度  $30$  秒の紙に  $0.1$  重量部になるよう均一に含浸し、これに赤色染料を溶解した水を少量滴下して吸収速度を観察したところ、発明のカチオン性オリゴマー (Ⅰ)～(Ⅴ) を含浸したものは  $5$  秒以内に吸収されしかも染料に脱しても赤色が落ちなかつたのに対し、比較用オリゴマー (Ⅱ)、Ⅳ及びⅥでは  $30$  秒以上を要し、比較用オリゴマー (Ⅶ) 及びⅧでは流水に浸すと染料が脱れ落ちてしまつた。即ち、本発明のカチオン性オリゴマーは水性インクの吸収速度向上剤 (染料固定剤)、染色の耐水化剤として有用であることが明らかとなつた。

20/34	識別記号	内整理番号
20/60	MMR	8620-4J
13/46	MNH	8620-4J
1/34		6768-4L
3/36		7003-4L
		7003-4L